(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2004 年7 月29 日 (29.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 2004/062909 A1

(51) 国際特許分類7:

B32B 27/00, H05K 1/03

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2003/015683

(22) 国際出願日:

2003年12月8日(08.12.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2003-2919

2003年1月9日 (09.01.2003) 月

- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化 学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府 大阪市北区 中之島 3 丁目 2-4 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菊池 剛 (KIKUCHI,Takashi) [JP/JP]; 〒520-0104 兵庫県 大津市比叡辻 2-15-1-203 Hyogo (JP). 長谷直樹 (HASE,Naoki) [JP/JP]; 〒520-0104 滋賀県 大津市比叡辻 2-5-8-105 Shiga (JP). 辻 宏幸 (TSUJI,Hiroyuki) [JP/JP]; 〒520-0103 滋賀県 大津市木の岡町 24-7-106 Shiga (JP). 伏木 八洲男 (FUSHIKI,Yasuo) [JP/JP]; 〒607-8084 京都府 京都市山科区竹鼻立原町 5-5-619 Kyoto (JP).

- (74) 共通の代表者: 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION); 〒530-8288 大阪府 大阪市北区 中 之島 3 丁目 2-4 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BONDING SHEET AND ONE-SIDE METAL-CLAD LAMINATE

(54) 発明の名称: ボンディングシートおよび片面金属張積層板

(57) Abstract: A bonding sheet to which a metal foil can be laminated by thermal laminating and which has excellent adhesiveness and is reduced in warpage; and a one-side metal-clad laminate. The bonding sheet is characterized by comprising a heat-resistant film, an adhesive layer which has been disposed on one side of the film and comprises a thermoplastic resin, and a non-adhesive layer which has been disposed on the other side and comprises a non-thermoplastic resin and a thermoplastic resin. It may be further characterized in that the proportion of the non-thermoplastic resin to the thermoplastic resin both contained in the non-adhesive layer is from 82/18 to 97/3 by weight.

(57) 要約: 熱ラミネートで金属箔を貼り合わせることが可能であり、接着性に優れ、反りの抑制されたボンディングシート、および片面金属張積層板を提供する。 耐熱性フィルムの一方の面に熱可塑性樹脂を含有する接着層を配し、他方の面に非熱可塑性樹脂及び熱可塑性樹脂を含有する非接着層を配してなることを特徴とするボンディングシートであって、更に非接着層に含有される非熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂の割合が、重量分率で82/18~97/3であることを特徴とするボンディングシートに関する。

J 2004/062909 A1

ボンディングシートおよび片面金属張積層板

技術分野

本発明は、片面のみに接着層を有するボンディングシートおよびこれに金属箔を貼り合わせて得られるフレキシブル片面金属張積層板に関するものであり、特に、熱ラミネート装置で金属箔を貼り合わせることが可能であり、かつ反りが抑制されたボンディングシートと、このボンディングシートに金属箔を貼り合わせて得られる反りが抑制されたフレキシブル片面金属張積層板に関する。

10 背景技術

5

15

20

25

近年、電子機器の高性能化、高機能化、小型化が急速に進んでおり、これに伴 って電子機器に用いられる電子部品に対しても小型化、軽量化の要請が高まって いる。上記要請を受けて電子部品に用いられる素材についても、耐熱性、機械的 強度、電気特性等の諸物性が求められており、半導体素子パッケージ方法やそれ らを実装する配線板にも、より高密度、高機能、かつ高性能なものが求められる ようになっている。フレキシブルプリント配線板(以下、FPCという)に関し ては、細線加工、多層形成等が行われるようになり、FPCに直接部品を搭載す る部品実装用FPC、両面に回路を形成した両面FPC、複数のFPCを積層し て層間を配線でつないだ多層FPCなどが出現してきた。一般にFPCは柔軟で 薄いベースフィルム上に回路パターンを形成し、その表面にカバー層を施した構 成をしており、上述のようなFPCを得るためにはその材料として用いられる絶 縁接着剤や絶縁有機フィルムの高性能化が必要となっている。具体的には、高い 耐熱性、機械強度を有し、加工性、接着性、低吸湿性、電気特性、寸法安定性に 優れることが求められている。これに対し、現在用いられているエポキシ樹脂や アクリル樹脂は、低温加工性や作業性は優れるものの、その他の特性については 不十分であるのが現状である。

上記問題を解決するために、接着層にもポリイミド材料を用いた二層FPCが 提案されている(例えば、特開平2-180682号公報参照)。二層FPCの 作製方法については、ポリイミド共重合体もしくはポリアミド酸共重合体の溶液を導体層に流延塗布、乾燥し絶縁層を形成するキャスト法(例えば、特開平3-104185号公報参照)、蒸着法やスパッタリング法で導体の薄層を形成した後、メッキ法で導体の厚層を形成するスパッタ法(例えば、特開平5-327207号公報参照)、絶縁フィルムにポリイミド共重合体もしくはポリアミド酸共重合体の溶液を流延塗布、乾燥してボンディングシートを得た後、導体層を貼り合わせるラミネート法がある(例えば、特開2001-129918号公報参照)。

これらの方法のうち、スパッタ法は設備コストが高い、薄層形成時にピンホールが発生しやすい、絶縁層と導体層の充分な接着力を得ることが難しい等の問題がある。また、キャスト法は薄い導体層の使用が困難(溶液の荷重に耐え切れず、キャスト時に裂ける)、厚い絶縁層を作製しにくい(キャスト回数が増え、コスト増となる)といった問題がある。

これに対しラミネート法は上記の問題を有していないが、ラミネート法では片面金属張積層板を作製することが困難であるという課題を有している。具体的には、ラミネート法は接着層を設けた絶縁フィルムに、金属箔を貼り合わせるため、単に片側の金属箔を除いてラミネートした場合、剥き出しとなっている接着層がラミネートロールやプレス板等に貼り付く問題がある。これを避けるために金属箔を配さない側の接着層を除くと、ボンディングシートの線膨張係数のバランスが狂うため、ボンディングシート若しくは得られる金属張積層板の状態で反りが生じる問題がある。ボンディングシートや金属張積層板の反りは、回路形成時若しくは部品実装時の障害となり、特に高密度化された配線板では、その影響が大きくなる。

発明の開示

5

10

15

20

25 本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであって、その目的は、ラミネート法で使用可能であり、かつ反りが抑制されたボンディングシートと、それに金属箔を貼り合わせて得られるフレキシブル片面金属張積層板を提供することにある。

本発明者らは、上記の課題に鑑み鋭意検討した結果、耐熱性フィルムの一方の面に接着層を配し他方の面に非接着層を設けたボンディングシートはラミネート 法で用いることができることを独自に見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち本発明の第1は、耐熱性フィルムの一方の面に熱可塑性樹脂を含有する接 5 着層を配し、他方の面に非熱可塑性樹脂及び熱可塑性樹脂を含有する非接着層を 配してなることを特徴とする、ボンディングシートに関する。

好ましい実施態様は、非接着層に含有される非熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂の割合が、重量分率で82/18~97/3であることを特徴とする、前記のボンディングシートに関する。

10 更に好ましい実施態様は、耐熱性フィルムがポリイミドフィルムであることを 特徴とする、前記何れかに記載のボンディングシートに関する。

更に好ましい実施態様は、接着層に含有される熱可塑性樹脂、又は非接着層に含有される非熱可塑性樹脂および熱可塑性樹脂がポリイミドであることを特徴とする、前記何れかに記載のボンディングシートに関する。

15 更に好ましい実施態様は、7 c m幅×20 c m長サイズの長方形のボンディングシートを作製した場合、20℃、60%R. H. の環境下に12時間放置した後の四隅の反りがいずれも0.5 mm以下であることを特徴とする、前記何れかに記載のボンディングシートに関する。

更に好ましい実施態様は、ボンディングシートに貼り合わせる金属箔の線膨張係数($200\sim300$ C)を $\alpha0$ (ppm/C)とした場合、ボンディングシートの線膨張係数($200\sim300$ C)が $\alpha0\pm5$ (ppm/C)の範囲内にあることを特徴とする、前記何れかに記載のボンディングシートに関する。

本発明の第2は、前記何れかに記載のボンディングシートの接着層に、金属箔を貼り合わせたことを特徴とする、フレキシブル片面金属張積層板に関する。

25 好ましい実施態様は、一対以上の金属ロールを有する熱ロールラミネート装置を用いて金属箔とボンディングシートを貼り合わせることを特徴とする、前記のフレキシブル片面金属張積層板に関する。

更に好ましい実施態様は、金属箔が銅箔であることを特徴とする、前記何れか

15

20

に記載のフレキシブル片面金属張積層板に関する。

更に好ましい実施態様は、 $7 \text{ cm} \text{m} \times 20 \text{ cm}$ 長サイズの長方形のフレキシブル片面金属張積層板を作製した場合、20 C、60 NR. H. の環境下に $\frac{2-4}{2}$ 1 2時間放置した後の四隅の反りがいずれも1. 0 mm以下であることを特徴とする、前記何れかに記載のフレキシブル片面金属張積層板に関する。

本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであって、その目的は、ラミネート法で使用可能であり、かつ反りが抑制されたボンディングシートと、それに金属箔を貼り合わせて得られるフレキシブル片面金属張積層板を提供することにある。

10 本発明の実施の一形態について、以下に説明する。

本発明にかかるボンディングシートは、耐熱性フィルムの一方の面に熱可塑性 樹脂を含有する接着層を配し、他方の面に非熱可塑性樹脂及び熱可塑性樹脂を含 有する非接着層を配してなることを特徴とする。

ここで「耐熱性」とは、熱ラミネート時の加熱温度での使用に耐え得ることを意味する。従って、耐熱性フィルムとしては、上記性質を満たすフィルムであれば特に制限はなく、公知の各種樹脂フィルムを用いることができる。中でも、耐熱性のみならず電気特性等の物性にも優れている点から、アピカル(鐘淵化学工業社製)、カプトン(東レ・デュポン社製)、ユーピレックス(宇部興産社製)等に例示されるポリイミドフィルムが好ましく用いられ得る。なお、熱ラミネート時の加熱温度(貼り合わせ温度)は、一般に圧力、速度等のラミネート条件により変化するものであるが、既存の装置でラミネートが可能であるという点から考えると、通常 $150\sim400$ 程度の範囲で行われるのが一般的であり、後述するようにボンディングシートのガラス転位温度(Tg) +50 で以上、更にはTg+100 で以上の温度であることがより好ましい。

25 また、耐熱性フィルムの一方の面に配される「非接着層」とは、熱ラミネート時に、例えば金属ロール、プレス板、保護材料等の工程上の材料に対して、実質的に接着性を発現しない層のことを示す。

本発明に係るボンディングシートの接着層或いは非接着層に含有される熱可塑

15

20

性樹脂としては、耐熱性を有していれば特に限定されるものではないが、例えば、熱可塑性ポリイミド、熱可塑性ポリアミドイミド、熱可塑性ポリエーテルイミド、熱可塑性ポリエステルイミド等を好適に用いることができる。中でも、低吸湿特性の点から、熱可塑性ポリエステルイミドが特に好適に用いられる。

また、既存の装置でラミネートが可能であり、かつ得られる金属張積層板の耐熱性を損なわないという点から考えると、本発明における熱可塑性樹脂は、150~300℃の範囲にガラス転移温度(Tg)を有していることが好ましい。なお、Tgは動的粘弾性測定装置(DMA)により測定した貯蔵弾性率の変曲点の値により求めることができる。

10 本発明のボンディングシートにおいて非接着層に含有される「非熱可塑性樹脂」とは、ガラス転位温度(Tg)が熱ラミネート装置でボンディングシートと金属箔とを貼り合わせることが可能な温度領域よりも高い領域にあるか、或いは実質的にTgを有していない樹脂のことを示す。

上記ボンディングシートの非接着層に用いられる非熱可塑性樹脂としては、耐熱性を有していれば特に限定されるものではないが、例えば、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミド等を挙げることができる。ただし、後述するようにボンディングシート全体の線膨張係数を制御するためには、非接着層の線膨張係数と接着層の線膨張係数と同等程度にすることが好ましく、このため非接着層に含有される非熱可塑性樹脂としてできるだけ線膨張係数の値が大きいものを使用することが好ましい。中でも、4,4'ージアミノジフェニルエーテルとピロメリット酸二無水物から成る、最も一般的な構成のポリイミドは、線膨張係数が約30ppmであるのに加え、ポリイミドの中では比較的安価に入手可能であるため、特に好適に用いられる。

これら非熱可塑性樹脂は単独で非接着層として使用する場合もあるが、この場合は耐熱性フィルムへの接着性も低下してしまうため、ボンディングシートとしての使用が困難となる。また、上記のように非熱可塑性樹脂としてできるだけ線膨張係数の大きい組成を選定したとしても、一般に非接着層に含有される非熱可塑性樹脂と接着層に含有される熱可塑性樹脂の線膨張係数の差は大きいため、依

10

15

20

25

然として接着層と非接着層の線膨張係数のバランスを取るのは容易なことではない。

本発明者らは、ボンディングシートの非接着層に、非熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂を混合して用いることで、上記課題を解決できることを見出した。即ち、これにより、ラミネート時にロール等への貼り付きが発生しない一方で、耐熱性フィルムへの密着性が確保され、更に非接着層の線膨張係数を接着層の線膨張係数と同等程度に設定できるため、接着層と非接着層との線膨張係数のバランスを取ることが容易となる。

上記非接着層における非熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂の混合割合は、ベースと なる耐熱性フィルムへの密着力を確保しつつ、金属ロール等の工程上の材料に対 しては接着性を発現しない割合に設定することが好ましい。具体的には、非熱可 塑性樹脂と熱可塑性樹脂の混合割合が重量分率で82/18~97/3の範囲で あることが好ましく、更には85/15~95/5の範囲であることがより好ま しい。熱可塑性樹脂の割合が3重量%より少ない場合は、耐熱性フィルムへの密 着力が不十分となり、加工工程若しくは実際の使用で問題が生じる場合がある。 逆に熱可塑性樹脂の割合が18重量%より多い場合は、非接着層に接着性が発現 するため、ラミネート時に貼り付きが生じるなどの問題が生じる場合がある。用 いる樹脂の組成にもよるが、上記混合割合を概ね上記範囲とすることにより、非 接着層の線膨張係数は接着層の線膨張係数値に近づくため好ましい。また、非接 着層の線膨張係数を α1 (p p m / C) 、接着層の線膨張係数を α2 (p p m / C) とすると、(α2-15)≦α1≦α2となるように設定するのが好ましい。非 接着層の線膨張係数が上記範囲内であれば、後述するボンディングシート全体の 線膨張係数を制御する際に、接着層と非接着層との厚みバランスのコントロール で対応することが可能となる。非接着層の線膨張係数が上記範囲から外れてしま う、即ち、非接着層の線膨張係数が接着層のそれよりも大幅に小さくなってしま うと、非接着層の厚みを接着層よりも大幅に上げる必要があり、問題が生じる。 具体的には、乾燥工程中で溶媒を除去しきれなかったり、発泡により外観が悪化 する場合がある。

10

15

20

本発明にかかるボンディングシートの製造方法については特に限定されるものではないが、上記三層構造のボンディングシートの場合、コアフィルムとなる耐熱性フィルムに接着層と非接着層を片面毎に若しくは両面同時に形成する方法、接着層と非接着層とをそれぞれシート状に成形し、これを上記コアフィルム表面に貼り合わせる方法等が挙げられる。あるいは、接着層/コアフィルム/非接着層のそれぞれの樹脂を共押出しして、実質的に一工程で積層体を製膜しボンディングシートを作製する方法であってもよい。

また、例えば、接着層にポリイミド樹脂を用いる場合には、熱可塑性ポリイミド樹脂またはこれを含む樹脂組成物を有機溶媒に溶解または分散して得られる樹脂溶液をコアフィルムの表面に塗布してもよいが、熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の溶液を調製して、これをコアフィルムの表面に塗布し、次いでイミド化してもよい。このときのポリアミド酸の合成やポリアミド酸のイミド化の条件等については特に限定されるものではないが、従来公知の原料や条件等を用いることができる(例えば、後述する実施例参照)。また、ポリアミド酸溶液には、用途に応じて、例えば、カップリング剤、フィラーのような他の材料を含んでいてもよい。

一方、例えば、非接着層の非熱可塑性樹脂及び熱可塑性樹脂にポリイミド樹脂を用いる場合には、非熱可塑性ポリイミドを有機溶媒に溶解させることは困難であるため、前駆体であるポリアミド酸の状態で熱可塑性ポリイミド若しくはその前駆体と混合し、コアフィルムに塗布した後イミド化する方法をとることが好ましい。また、イミド化の条件については特に制限されるものではないが、得られるポリイミドの線膨張係数が大きくなる点から、化学キュアよりも熱キュアの方が好ましい。なお、非接着層においても用途に応じて、例えば、カップリング剤、フィラーのような他の材料を含んでいてもよい。

25 また、各層の厚み構成については、用途に応じた総厚みになるように適宜調整 すればよいが、ボンディングシートの状態で反りが生じないように、各層の線膨 張係数を考慮しながら、接着層と非接着層の厚みバランスを調整するのが好まし い。ここで、前述のように線膨張係数が比較的大きい非熱可塑性樹脂を用いたり

10

15

20

25

、イミド化条件を選択することにより、接着層と非接着層の線膨張係数がほぼ等 しくなるような組成とすることが可能で、この場合は、厚みバランスを取るのが 容易となる。

上記に述べた非接着層の組成ならびに接着層と非接着層の厚みバランス調整により、得られるボンディングシートの反りの発生を抑制することが可能となる。 具体的には、7 c m幅×20 c m長サイズの長方形のボンディングシートを作製した場合、20℃、60%R. H. の環境下に12時間放置した後の四隅の反りがいずれも0.5 mm以下となることが好ましい。ボンディングシートの反りが上記範囲内に収まっていれば、これを用いて作製した金属張積層板について、エッチングにより回路形成を行った後の配線板の反りについても抑制することが可能で、部品実装が容易となる。

また、本発明のボンディングシートに金属箔を貼り合わせた際の金属張積層板の反りを抑えることができる点から、ボンディングシート全体の線膨張係数(200~300℃)を α 0 (p p m / $\mathbb C$) とした場合に、 α 0±5 (p p m / $\mathbb C$) の範囲に収まるように調整するのが好ましい。なお、ボンディングシート全体の線膨張係数については、例えば、特開2000-174154号公報で示されている式を用いることにより、算出することが可能である。

本発明において、金属箔としては特に限定されるものではないが、電子機器・電気機器用途に本発明のフレキシブル片面金属張積層板を用いる場合には、例えば、銅または銅合金、ステンレス鋼またはその合金、ニッケルまたはニッケル合金(42合金も含む)、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる箔を挙げることができる。一般的なフレキシブル積層板では、圧延銅箔、電解銅箔といった銅箔が多用されるが、本発明においても好ましく用いることができる。なお、これらの金属箔の表面には、防錆層や耐熱層あるいは接着層が塗布されていてもよい。また、上記金属箔の厚みについては特に限定されるものではなく、その用途に応じて、十分な機能が発揮できる厚みであればよい。

本発明にかかる片面金属張積層板は、上記ボンディングシートの接着層に金属

20

25

箔を貼り合わせて得ることができる。ボンディングシートと金属箔の貼り合わせ方法としては、例えば、単板プレスによるバッチ処理、熱ロールラミネート或いはダブルベルトプレス(DBP)による連続処理が挙げられるが、生産性、維持費も含めた設備コストの点から、一対以上の金属ロールを有する熱ロールラミネート装置を使用した方法が好ましい。ここでいう「一対以上の金属ロールを有する熱ロールラミネート装置」とは、材料を加熱加圧するための金属ロールを有している装置であればよく、その具体的な装置構成は特に限定されるものではない

上記熱ラミネートを実施する手段の具体的な構成は特に限定されるものではないが、得られる積層板の外観を良好なものとするために、加圧面と金属箔との間に保護材料を配置することが好ましい。保護材料としては、熱ラミネート工程の加熱温度に耐えるものであれば特に限定されず、非熱可塑性ポリイミドフィルム等の耐熱性プラスチック、銅箔、アルミニウム箔、SUS箔等の金属箔等を好適に用いることができる。中でも、耐熱性、リサイクル性等のバランスが優れる点から、非熱可塑性ポリイミドフィルムがより好ましく用いられる。

上記熱ラミネート手段における被積層材料の加熱方式は特に限定されるものではなく、例えば、熱循環方式、熱風加熱方式、誘導加熱方式等、所定の温度で加熱し得る従来公知の方式を採用した加熱手段を用いることができる。同様に、上記熱ラミネート手段における被積層材料の加圧方式も特に限定されるものではなく、例えば、油圧方式、空気圧方式、ギャップ間圧力方式等、所定の圧力を加えることができる従来公知の方式を採用した加圧手段を用いることができる。

上記熱ラミネート工程における加熱温度、すなわちラミネート温度は、ボンディングシートのガラス転移温度(Tg)+50 $\mathbb C$ 以上の温度であることが好ましく、ボンディングシートの $Tg+100\mathbb C$ 以上がより好ましい。 $Tg+50\mathbb C$ 以上であれば、ボンディングシートと金属箔とを良好に熱ラミネートすることができる。また $Tg+100\mathbb C$ 以上であれば、ラミネート速度を上昇させてその生産性をより向上させることができる。

上記熱ラミネート工程におけるラミネート速度は、0.5m/分以上であるこ

WO 2004/062909 PCT/JP2003/015683

10

とが好ましく、1.0m/分以上であることがより好ましい。0.5m/分以上であれば十分な熱ラミネートが可能になり、1.0m/分以上であれば生産性をより一層向上することができる。

上記熱ラミネート工程における圧力、すなわちラミネート圧力は、高ければ高いほどラミネート温度を低く、かつラミネート速度を速くすることができる利点があるが、一般にラミネート圧力が高すぎると得られる積層板の寸法変化が悪化する傾向がある。また、逆にラミネート圧力が低すぎると得られる積層板の金属箔の接着強度が低くなる。そのためラミネート圧力は、49~490N/cm(5~50kgf/cm)の範囲内であることが好ましく、98~294N/cm(10~30kgf/cm)の範囲内であることがより好ましい。この範囲内であれば、ラミネート温度、ラミネート速度およびラミネート圧力の三条件を良好なものにすることができ、生産性をより一層向上することができる。

5

10

15

20

25

本発明にかかる片面金属張積層板を得るためには、連続的に被積層材料を加熱しながら圧着する熱ラミネート装置を用いればよいが、この熱ラミネート装置では、熱ラミネート手段の前段に、被積層材料を繰り出す被積層材料繰出手段を設けてもよいし、熱ラミネート手段の後段に、被積層材料を巻き取る被積層材料巻取手段を設けてもよい。これらの手段を設けることで、上記熱ラミネート装置の生産性をより一層向上させることができる。上記被積層材料繰出手段および被積層材料巻取手段の具体的な構成は特に限定されるものではなく、例えば、ボンディングシートや金属箔、あるいは得られる積層板を巻き取ることのできる公知のロール状巻取機等を挙げることができる。

さらに、保護材料を巻き取ったり繰り出したりする保護材料巻取手段や保護材料繰出手段を設けると、より好ましい。これら保護材料巻取手段・保護材料繰出手段を備えていれば、熱ラミネート工程で、一度使用された保護材料を巻き取って繰り出し側に再度設置することで、保護材料を再使用することができる。また、保護材料を巻き取る際に、保護材料の両端部を揃えるために、端部位置検出手段および巻取位置修正手段を設けてもよい。これによって、精度よく保護材料の端部を揃えて巻き取ることができるので、再使用の効率を高めることができる。

10

20

25

なお、これら保護材料巻取手段、保護材料繰出手段、端部位置検出手段および巻 取位置修正手段の具体的な構成は特に限定されるものではなく、従来公知の各種 装置を用いることができる。

上述したボンディングシート全体の線膨張係数制御により、得られる片面金属 張積層板の反りの発生を抑制することが可能となる。具体的には、7 c m幅×2 0 c m長サイズの長方形のフレキシブル片面金属張積層板を作製した場合、20 ℃、60%R. H. の環境下に12時間放置した後の四隅の反りがいずれも1.0 mm以下となることが好ましい。片面金属張積層板の反りが上記範囲内に収まっていれば、工程中を搬送する際の反りならびにエッチングにより回路形成を行った後の配線板の反りを抑えることができる。

発明を実施するための最良の形態

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみ 15 に限定されるものではない。

実施例及び比較例における線膨張係数、金属箔引き剥し強度、反りおよびラミネートの評価法は次の通りである。

(線膨張係数)

線膨張係数は、セイコーインスツルメント社製熱機械的分析装置 TMA 1 2 0 C により、窒素気流下、昇温速度 1 0 ℃ / 分にて、1 0 ℃から 3 3 0 ℃までの温度 範囲で測定した後、2 0 0 ℃~3 0 0 ℃の間における平均値を求めた。

(金属箔の引き剥がし強度)

JIS C6471の「6.5 引きはがし強さ」に従って、サンプルを作製し、5 mm幅の金属箔部分を、180 度の剥離角度、50 mm/分の条件で剥離し、その荷重を測定した。

(反り)

ボンディングシートならびに片面金属張積層板の反りは、以下のようにして測定した。①各サンプルを7cm×20cmのサイズにカット。②20℃、60%R

Hの条件下で12時間放置。③マイクロゲージ付き顕微鏡で、サンプルの四隅の反り高さを測定した。なお、金属張積層板は、金属箔面が上になるように設置して測定した。

(ラミネート)

15

20

25

5 ラミネートについては、貼り付き、剥離等の問題が無く良好にラミネートできた ものを○、貼り付き、剥離等がやや生じたがラミネートできたものを△、貼り付 き等の問題のためにラミネートできない、或いは得られた積層板の使用に障害が 発生するものを×として評価した。

実施例1~7および比較例1~4において、ボンディングシートに用いられる 10 熱可塑性ポリイミドおよび非熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸は 、次の合成例1~5のいずれかに従って合成した。

(合成例1;非熱可塑性ポリイミド前駆体の合成)

容量2000mlのガラス製フラスコにN, Nージメチルホルムアミド(以下、DMFという)を615g、4,4'ージアミノジフェニルエーテル(以下、ODAという)を88.1g加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら、ピロメリット酸二無水物(以下、PMDAという)を93.8g添加し、氷浴下で30分間撹拌した。2.2gのPMDAを35gのDMFに溶解させた溶液を別途調製し、これを上記反応溶液に、粘度に注意しながら徐々に添加、撹拌を行った。粘度が5000poiseに達したところで添加、撹拌をやめ、ポリアミド酸溶液を得た。

(合成例2;熱可塑性ポリイミド前駆体の合成)

容量1000m1のガラス製フラスコにDMFを432g、ビス〔4ー(4ーアミノフェノキシ)フェニル〕スルホン(以下、BAPSという)を82.2g加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら、3,3',4,4'ービフェニルテトラカルボン酸二無水物(以下、BPDAという)を53.0g添加し、氷浴下で30分間撹拌した。2.9gのBPDAを30gのDMFに溶解させた溶液を別途調製し、これを上記反応溶液に、粘度に注意しながら徐々に添加、撹拌を行った。粘度が3000poiseに達したところで添加、撹拌をやめ、ポリアミド酸溶液

を得た。

5

10

15

20

(合成例3;熱可塑性ポリイミド前駆体の合成)

容量1000mlのガラス製フラスコにDMFを650g、2,2'ービス[4ー(4ーアミノフェノキシ)フェニル]プロパン(以下、BAPPという)を82.1g加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら、3,3'4,4'ーベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(以下、BTDAという)を22.6g徐々に添加した。続いて、3,3',4,4'ーエチレングリコールジベンゾエートテトラカルボン酸二無水物(以下、TMEGという)を49.2g添加し、氷浴下で30分間撹拌した。4.1gのTMEGを35gのDMFに溶解させた溶液を別途調製し、これを上記反応溶液に、粘度に注意しながら徐々に添加、撹拌を行った。粘度が3000poiseに達したところで添加、撹拌をやめ、ポリアミド酸溶液を得た。

(合成例4;熱可塑性ポリイミド前駆体の合成)

容量1000m1のガラス製フラスコにDMFを740g、BAPPを82.1g加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら、2,2'・ビス(ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエートテトラカルボン酸二無水物(以下、ESDAという)を40.3g徐々に添加した。続いて、TMEGを49.2g添加し、氷浴下で30分間撹拌した。4.1gのTMEGを30gのDMFに溶解させた溶液を別途調製し、これを上記反応溶液に、粘度に注意しながら徐々に添加、撹拌を行った。粘度が3000poiseに達したところで添加、撹拌をやめ、ポリアミド酸溶液を得た。

(合成例5;熱可塑性ポリイミド前駆体の合成)

容量1000m1のガラス製フラスコにDMFを600g、BAPPを82.1g加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら、BPDAを53.0g徐々に添加した。 続いて、TMEGを4.1g添加し、氷浴下で30分間撹拌した。4.1gのTMEGを20gのDMFに溶解させた溶液を別途調製し、これを上記反応溶液に、粘度に注意しながら徐々に添加、撹拌を行った。粘度が3000poiseに達したところで添加、撹拌をやめ、ポリアミド酸溶液を得た。

(実施例1)

5

10

15

25

得られたボンディングシートの接着層面(合成例3で得られたポリアミド酸を塗布した面)に 18μ mの圧延銅箔(BHY-22B-T;ジャパンエナジー製、線膨張係数 $19ppm/\mathbb{C}$)、さらにその両側に保護材料(アピカル125NPI;鐘淵化学工業株式会社製、線膨張係数 $16ppm/\mathbb{C}$)を配して、熱ロールラミネート機を用いて、ラミネート温度 $300\mathbb{C}$ 、ラミネート圧力 $196N/\mathbb{C}$ cm($20kgf/\mathbb{C}$ m)、ラミネート速度 $1.5m/\mathbb{C}$ の条件で熱ラミネートを行い、本発明にかかるフレキシブル片面金属張積層板を作製した。

20 (実施例2)

合成例 3 で得られたポリアミド酸溶液を固形分濃度 10 重量%になるまでDMFで希釈した後、ポリイミドフィルム(アピカル 17 HP;鐘淵化学工業株式会社製)の片面に、熱可塑性ポリイミド層の最終片面厚みが 4μ mとなるようにポリアミド酸を塗布した後、120 で4分間加熱を行った(接着層面)。合成例 1 で得られたポリアミド酸溶液と合成例 3 で得られたポリアミド酸溶液を、固形分重量比が 85:15 となるように混合した後、固形分濃度 10 重量%になるまで DMFで希釈した。得られた溶液を、上記フィルムの未塗布面に最終片面厚みが 4μ mとなるようにポリアミド酸を塗布した後、120 で4分間加熱を行った

(非接着層面)。続いて380 $^{\circ}$ で20秒間加熱してイミド化を行い、ボンディングシートを得た。このボンディングシートの200 $^{\circ}$ 300 $^{\circ}$ 00温度範囲における線膨張係数は、19ppm/ $^{\circ}$ 0であった。得られたボンディングシートを実施例1と同様にして熱ラミネートを行い、本発明にかかるフレキシブル片面金属張積層板を作製した。

(実施例3)

5

10

15

25

合成例3で得られたポリアミド酸溶液を固形分濃度10重量%になるまでDMFで希釈した後、ポリイミドフィルム(アピカル17HP;鐘淵化学工業株式会社製)の片面に、熱可塑性ポリイミド層の最終片面厚みが4μmとなるようにポリアミド酸を塗布した後、120℃で4分間加熱を行った(接着層面)。合成例1で得られたポリアミド酸溶液と合成例3で得られたポリアミド酸溶液を、固形分重量比が95:5となるように混合した後、固形分濃度10重量%になるまでDMFで希釈した。得られた溶液を、上記フィルムの未塗布面に最終片面厚みが4μmとなるようにポリアミド酸を塗布した後、120℃で4分間加熱を行った(非接着層面)。続いて380℃で20秒間加熱してイミド化を行い、ボンディングシートを得た。このボンディングシートの200~300℃の温度範囲における線膨張係数は、20p.pm/℃であった。得られたボンディングシートを実施例1と同様にして熱ラミネートを行い、本発明にかかるフレキシブル片面金属張積層板を作製した。

20 (実施例4)

合成例 3 で得られたポリアミド酸溶液の代わりに合成例 4 で得られたポリアミド酸溶液を使用する以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、ボンディングシートを得た。このボンディングシートの 2 0 0 \sim 3 0 0 \sim 0 \sim 0 個 度範囲における線膨張係数は、2 0 p p m $/\sim$ であった。得られたボンディングシートを実施例 1 と同様にして熱ラミネートを行い、本発明にかかるフレキシブル片面金属張積層板を作製した。

(実施例5)

合成例3で得られたポリアミド酸溶液の代わりに合成例5で得られたポリアミド

酸溶液を使用する以外は、実施例1と同様の操作を行い、ボンディングシートを得た。このボンディングシートの200~300℃の温度範囲における線膨張係数は、19ppm/℃であった。得られたボンディングシートを、ラミネート温度を380℃とした以外は、実施例1と同様にして熱ラミネートを行い、本発明にかかるフレキシブル片面金属張積層板を作製した。

(実施例6)

5

10

15

25

合成例3で得られたポリアミド酸溶液を固形分濃度10重量%になるまでDMFで希釈した後、ポリイミドフィルム(アピカル17HP;鐘淵化学工業株式会社製)の片面に、熱可塑性ポリイミド層の最終片面厚みが4 μ mとなるようにポリアミド酸を塗布した後、120 $\mathbb C$ で4分間加熱を行った(接着層面)。合成例1で得られたポリアミド酸溶液と合成例3で得られたポリアミド酸溶液を、固形分重量比が80:20となるように混合した後、固形分濃度10重量%になるまでDMFで希釈した。得られた溶液を、上記フィルムの未塗布面に最終片面厚みが4 μ mとなるようにポリアミド酸を塗布した後、120 $\mathbb C$ で4分間加熱を行った(非接着層面)。続いて380 $\mathbb C$ で20秒間加熱してイミド化を行い、ボンディングシートを得た。このボンディングシートの200~300 $\mathbb C$ の温度範囲における線膨張係数は、20ppm/ $\mathbb C$ であった。得られたボンディングシートを実施例1と同様にして熱ラミネートを行い、本発明にかかるフレキシブル片面金属張積層板を作製した。

20 (実施例7)

合成例 3 で得られたポリアミド酸溶液を固形分濃度 10 重量%になるまでDMFで希釈した後、ポリイミドフィルム(アピカル 17 HP;鐘淵化学工業株式会社製)の片面に、熱可塑性ポリイミド層の最終片面厚みが 4μ mとなるようにポリアミド酸を塗布した後、120 で4分間加熱を行った(接着層面)。合成例 1 で得られたポリアミド酸溶液と合成例 3 で得られたポリアミド酸溶液を、固形分重量比が 98:2 となるように混合した後、固形分濃度 10 重量%になるまでDMFで希釈した。得られた溶液を、上記フィルムの未塗布面に最終片面厚みが 4μ mとなるようにポリアミド酸を塗布した後、120 で4分間加熱を行った(

10

15

20

25

非接着層面)。続いて380℃で20秒間加熱してイミド化を行い、ボンディングシートを得た。このボンディングシートの200~300℃の温度範囲における線膨張係数は、20ppm/℃であった。得られたボンディングシートを実施例1と同様にして熱ラミネートを行い、本発明にかかるフレキシブル片面金属張積層板を作製した。

上記の実施例及び比較例で得られたボンディングシートならびに金属張積層板の評価結果を表1に示す。本発明のボンディングシートは、ボンディングシートの線膨張係数の値が制御され、特定の組成の非接着層を設けることで、熱ラミネート法においても使用可能であり、かつ反りも抑制された。この結果、得られる片面金属張積層板は、反りが生じず、優れた接着性を示した。

(比較例1)

(比較例2)

合成例 5 で得られたポリアミド酸溶液を固形分濃度 10 重量%になるまでDM Fで希釈した後、ポリイミドフィルム(アピカル 17 HP;鐘淵化学工業株式会社製)の片面に、熱可塑性ポリイミド層の最終片面厚みが 4μ mとなるようにポリアミド酸を塗布した後、120 $\mathbb C$ で4分間加熱を行った。続いて、合成例 2 で得られたポリアミド酸溶液を同様の手順で反対面に塗布乾燥した後、380 $\mathbb C$ で20秒間加熱してイミド化を行い、ボンディングシートを得た。このボンディングシートの 200 $\mathbb C$ の温度範囲における線膨張係数は、21 $\mathbb P$ $\mathbb P$ $\mathbb C$

であった。得られたボンディングシートを、ラミネート温度を380℃とした以外は、実施例1と同様にして熱ラミネートを行ったが、銅箔を配していない面が 保護フィルムに貼り付いたため、剥離することができなかった。

(比較例3)

5

10

15

20

25

合成例 3 で得られたポリアミド酸溶液を、固形分濃度 10 重量%になるまでD MFで希釈した後、ポリイミドフィルム(アピカル 17 HP;鐘淵化学工業株式会社製)の片面に、熱可塑性ポリイミド層の最終片面厚みが 4μ mとなるようにポリアミド酸を塗布した後、120 \mathbb{C} で4分間加熱を行った(接着層面)。続いて 380 \mathbb{C} で20秒間加熱してイミド化を行い、ボンディングシートを得た。このボンディングシートの 200 \mathbb{C} 00 \mathbb{C} の温度範囲における線膨張係数は、14 \mathbb{C} \mathbb{C} であった。得られたボンディングシートを、実施例 12 と同様にして熱ラミネートを行い、フレキシブル片面金属張積層板を作製した。

(比較例4)

合成例3で得られたポリアミド酸溶液を固形分濃度10重量%になるまでDMFで希釈した後、ポリイミドフィルム(アピカル17HP;鐘淵化学工業株式会社製)の片面に、熱可塑性ポリイミド層の最終片面厚みが4μmとなるようにポリアミド酸を塗布した後、120℃で4分間加熱を行った(接着層面)。合成例1で得られたポリアミド酸溶液を、固形分濃度10重量%になるまでDMFで希釈した。得られた溶液を、上記フィルムの未塗布面に最終片面厚みが4μmとなるようにポリアミド酸を塗布した後、120℃で4分間加熱を行った(非接着層面)。続いて380℃で20秒間加熱してイミド化を行い、ボンディングシートを得た。このボンディングシートの200~300℃の温度範囲における線膨張係数は、20ppm/℃であった。得られたボンディングシートを実施例1と同様にして熱ラミネートを行い、フレキシブル片面金属張積層板を得たが、この積層板は銅箔を配していない面(合成例1で得られたポリアミド酸溶液を塗布、イミド化した面)のポリイミドフィルムに対する密着性が十分ではなく、容易に剥雕してしまった。

比較例1および比較例2に示すように、両面に熱可塑性ポリイミドを設けた場

合は、銅箔を配していない面がラミネート時に工程上の材料に貼り付いた。比較例3に示すように、銅箔を配さない面の熱可塑性ポリイミド層を除くことで、熱ラミネートが可能となるが、得られるボンディングシートならびに積層板には反りが生じた。また、非接着層を設けても、その組成が適正でない場合、比較例4に示すように、コアフィルムへの密着性が不十分であった。

【表1】

5

	= > 4)	反り (mm)		接着強度
	ラミネート	ボンディング シート	金属張積層板	(N/cm)
実施例1	0	0.1	0.4	7. 8
実施例 2	0	0. 2	0.3	7. 8
実施例3	0	0. 1	0.4	7. 8
実施例4	0	0. 1	0.4	7. 8
実施例 5	0	0. 1	0.3	9. 8
実施例 6	Δ	0. 1	-	-
実施例 7	Δ	0. 2	_	
比較例 1	× (貼り付き)	0. 1	_	_
比較例 2	× (貼り付き)	0. 2		_
比較例 3	0	3 0	2 0	7. 8
比較例4	× (非接着層剥離)	0.4	_	_

産業上の利用可能性

10 本発明に係るボンディングシートは、ボンディングシートの金属箔を配さない 面はラミネート時に工程上の材料に接着性を有さないので、金属ロール等への貼 り付きが回避され、熱ラミネートにより片面金属張積層板を作製することが可能 である。また、接着面と非接着面で線膨張係数のバランスが取れるため、ボンディングシートの反りの発生が抑制できる。さらに該ボンディングシートを用いて得られる、フレキシブル片面金属張積層板は、高い接着強度を示すのはもちろんのこと、ボンディングシートと同様に反りの発生が抑制されている。従って、本発明に係るボンディングシートならびにフレキシブル片面金属張積層板は、例えば、高密度化された電子機器の配線板等の電子機器用途に好適に用いることができる。

請求の範囲

- 1. 耐熱性フィルムの一方の面に熱可塑性樹脂を含有する接着層を配し、他方の面に非熱可塑性樹脂及び熱可塑性樹脂を含有する非接着層を配してなることを特徴とする、ボンディングシート。
- 2. 非接着層に含有される非熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂の割合が、重量分率で82/18~97/3であることを特徴とする、請求項1に記載のボンディングシート。
- 3. 耐熱性フィルムがポリイミドフィルムであることを特徴とする、請求項1又10 は2に記載のボンディングシート。
 - 4. 接着層に含有される熱可塑性樹脂、又は非接着層に含有される非熱可塑性樹脂および熱可塑性樹脂がポリイミドであることを特徴とする、請求項1乃至3に記載のボンディングシート。
- 5.7 c m幅×20 c m長サイズの長方形のボンディングシートを作製した場合、
 20℃、60%R. H. の環境下に12時間放置した後の四隅の反りがいずれも
 0.5 mm以下であることを特徴とする、請求項1乃至4に記載のボンディングシート。
- 6.ボンディングシートに貼り合わせる金属箔の線膨張係数(200~300℃)をα0(ppm/℃)とした場合、ボンディングシートの線膨張係数(200~300℃)がα0±5(ppm/℃)の範囲内にあることを特徴とする、請求項1乃至5に記載のボンディングシート。
 - 7. 請求項1乃至6に記載のボンディングシートの接着層に、金属箔を貼り合わせたことを特徴とする、フレキシブル片面金属張積層板。
- 8. 一対以上の金属ロールを有する熱ロールラミネート装置を用いて金属箔とボ 25 ンディングシートを貼り合わせることを特徴とする、請求項7に記載のフレキシ ブル片面金属張積層板。
 - 9. 金属箔が銅箔であることを特徴とする、請求項7又は8に記載のフレキシブ ル片面金属張積層板。

WO 2004/062909

PCT/JP2003/015683

10.7 c m幅×20 c m長サイズの長方形のフレキシブル片面金属張積層板を作製した場合、20℃、60%R. H. の環境下に12時間放置した後の四隅の反りがいずれも1.0 mm以下であることを特徴とする、請求項7乃至9に記載のフレキシブル片面金属張積層板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/15683

		PCT/C	1203/15683					
A. CLAS Int.	A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ B32B27/00, H05K1/03							
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC								
	DS SEARCHED							
Int.	Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ B32B1/00-35/00, H05K1/00-1/18							
Koka	tion searched other than minimum documentation to the tayoo Shinan Koho 1926-1996 i Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Ko Jitsuyo Shinan Toroku Ko	ho 1994-2004 ho 1996-2004					
	data base consulted during the international search (nate of the internati	me of data base and, where practicable, se	earch terms used)					
Category*	Citation of document, with indication, where a	nnronriste, of the relevant pegas ass	Relevant to claim No.					
Y .	EP 1014766 A2 (Sony Chemical		1-10					
	28 June, 2000 (28.06.00), & JP 2000-188445 A & US		1-10					
Y	EP 335337 A2 (Nippon Steel (04 October, 1989 (04.10.89), & JP 01-244841 A & JF & US 4937133 A1	Chemical Co., Ltd.),	1-10					
Y	JP 11-298114 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 29 October, 1999 (29.10.99), (Family: none)		1-10					
Y	JP 61-281152 A (Hitachi, Ltd 11 December, 1986 (11.12.86) (Family: none)	i.),	1-10					
	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.						
Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search 08 March, 2004 (08.03.04)		later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family Date of mailing of the international search report 23 March, 2004 (23.03.04)						
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer						
Facsimile No.		Telephone No.	j					

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl' B32B27/00 H05K1/03

調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl7 B32B1/00-35/00 H05K1/00-1/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1926-1996年

- 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
- 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
- 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

	ると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 1014766 A2 (ソニーケミカル株式会社) 2000.06. 28& JP 2000-188445 A & US 63462 98 B1	1-10
Y	EP 335337 A2 (新日鐵化学株式会社) 1989.10.04 & JP 01-244841 A & JP 01-245586 A & US 4937133 A1	1-10
Y	JP 11-298114 A (三井化学株式会社) 1999.10.29 (ファミリーなし)	1-10

|X|| C欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献 (理由を付す)
- 「O」ロ頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献 国際調査を完了した日 国際調査報告の発送日 08.03.2004 23. 3. 2004 国際調査機関の名称及びあて先 特許庁審査官(権限のある職員) 4 S 9156 日本国特許庁(ISA/JP) 川端 康之 郵便番号100-8915 東京都千代田区設が関三丁目4番3号 電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き).		3/10003	
カテゴリー*	一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一		
Y	JP 61-281152 A (株式会社日立製作所) 1986.12.11 (ファミリーなし)	請求の範囲の番号 1-10	
	,		
	·		
 ETP CT (10			